

r.g.
\$6-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

=> D ABS

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1991-060915 [09] WPIDS

AB JP 03008709 A UPAB: 19930928

Compsn. is obtd. by reacting at least one cpd. selected from monoethanolamine, diethanolamine, mono-2-propanolamine, di-2-propanolamine, mono-3-propanolamine and di-3-propanolamine, an alkoxysilane and water.

USE/ADVANTAGE - The compsn. can be used in forming silica films for insulation, surface protection and smoothing treatment of semiconductors and liquid crystal display elements and for protection of solid surfaces such as silicon, glass, ceramics and metals. The coating liquid compsn. obtd. has a very low gelling tendency.

In an example, to a test tube, 4.63 mmol of $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 4.74 mmol of $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, 28.1 mmol of water, 2 g of deuterated DMF and 80 mmol of diethanolamine were added. The test tube was sealed with a stopper, shaken vigorously and left to stand at room temperature. The mixture remained in a liquid state and did not gel even after 2 months. The liquid obtd. was spin-coated on the surface of Si wafer and fired at 500 deg.C for 30 min to form a silica film. @ (5pp Dwg.No.0/0)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-8709

⑮ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月16日

G 01 B 33/12

C

6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 塗布液用組成物

⑯ 特 願 平1-143865

⑰ 出 願 平1(1989)6月6日

⑱ 発 明 者 松 村 輝 一 郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

塗布液用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ-2-プロパノールアミン、ジ-2-プロパノールアミン、モノ-3-プロパノールアミンおよびジ-3-プロパノールアミンから選ばれた少なくとも1つの化合物、アルコキシシランおよび水とを反応することにより得られることを特徴とする塗布液用組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、シリカを含有した塗布液用組成物に関する。特に、半導体、液晶表示素子等の絶縁、表面保護、表面の凹凸の均一化等、並びにシリコン、ガラス、セラミックス、金属等の固体表面の保護等を目的としたシリカ膜を形成するに際して好適に用いられる。

〔従来の技術〕

シリカ膜を形成する手段として、アルコキシシランの加水分解あるいは縮合生成物を基板に塗布し、これを焼成する方法は旧くから知られている。

しかしながら、従来からのこの塗布液は、室温で縮合が経時的に進行し、ゲル化するという問題点を有し、そのため、長期保存の点においても問題があった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、経時的にゲル化の小さいシリカを含有した塗布液用組成物が提供される。

〔課題を解決するための手段〕

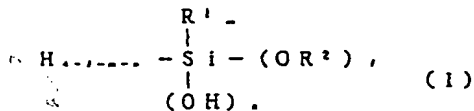
本発明は、上記目的を達成するために、下記の構成を有する。

「モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ-2-プロパノールアミン、ジ-2-プロパノールアミン、モノ-3-プロパノールアミンおよびジ-3-プロパノールアミンから選ばれた少なくとも1つの化合物、アルコキシシランおよび水とを反応することにより得られることを特徴と

する塗布液用組成物。]

本発明においては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノ-2-プロパノールアミン、ジ-2-プロパノールアミン、モノ-3-プロパノールアミンおよびジ-3-プロパノールアミンから選ばれた少なくとも1種の化合物が用いられる。これらの化合物は、単独で用いても、また二種類以上の組合せを適宜選択して加えても良い。

本発明において用いられるアルコキシシランは次の一般式(1)で表される。



(式中、 R^1 、 R^2 は、炭素数が1~6であるアルキル基、アリール基およびアルコキシアルキル基から選ばれる置換基を示す。 δ は1~4の整数を、 m 、 n はそれぞれ0~3の整数を示し、かつ、

$\delta + m + n \leq 4$ を満たす。)

一般式(1)において、 δ あるいは m がそれぞれ2以上である場合、 R^1 、 R^2 は、それぞれ同種であっても異種であってもよい。また、 R^1 と R^2 とが同種であっても、異種であってもよい。

一般式(1)で示される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、ブトキシシラン、エチルブトキシシラン、フェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラ(メトキシエトキシ)シラン、テトラ(エトキシエトキシ)シラン、ジメチルジ(メトキシエトキシ)シラン等を挙げることができる。これらのアルコキシシランは単独で用いても良いが、混合して用いることもできる。

本発明においては、前記アミノ化合物、アルコ

キシシランおよび水の反応は無溶媒でも良いが、通常溶媒中で行なわれる。溶媒としては、有機溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルキルアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類；N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等を用いることができる。

次に反応条件について述べる。反応させる水の量は、特に限定されるものではなく、アルコキシシランの加水分解および/または縮合反応率によって任意に変えることができるが、通常加水分解および/または縮合反応するアルコキシシランの δ ~6倍モルの範囲で選択することが好ましい。

また本発明の前記アミノ化合物の量についても、アルコキシシランの種類、添加物の種類により最適添

加量は変わるものであり、特に限定はないが、アルコキシシランに対し、1~10倍モルの範囲で選択するのが好ましい。

溶媒の量も任意に選択可能であるが、通常アルコキシシラン100部当り、50~200部の範囲で選択するのが好ましい。

反応温度は、常温から反応系の沸点の範囲で通常選択されるが、沸点以上の温度で加圧状態で反応することももちろん差し支えない。

反応の様態は、連続式、バッチ式のいずれでも良い。反応後必要に応じて、溶媒を追加し粘度を調節すること、さらにポリメチルメタクリレート、ヒドロキシセルローズ、ポリビニルアセタール等の低温で分解しやすい重合体を粘度調節剤として添加することも可能である。また P_2O_5 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}$ 、 $\text{B}_2(\text{CH}_3\text{O})_4$ 、 As_2 、 $\text{I}_2(\text{OCOCCH}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCOCCH}_3)_4$ 等のガラス形成剤を、さらにドーパントとしてP、B、Sb、As、Zn、Au、Pt、Ca、Sn等のアルコキシ化合物、キレート化合物などの溶媒可溶の不純物を必要に応じて

加えることも本発明において可能である。

[実施例]

実施例 1

試験管に、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を 4.63 mmol、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を 4.74 mmol、水を 28.1 mmol、および重水素化ジメチルホルムアミド(DMF) 2 g、ジエタノールアミンを 80 mmol 加えて、蓋をし良く振り混ぜて室温で放置し、反応速度をプロトンNMRで測定するとともに、系の状態の変化を観察した。この系のプロトンNMRのシフトは次の通りである。

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \phi\text{O}(\text{CH}_3)$	3.45 ppm
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4, \phi\text{O}(\text{CH}_3)$	3.55 ppm
	3.45 (縮合の進行後)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, \phi\text{OCH}_3$	0.05
$\text{CH}_3\text{OH}, \phi\text{OCH}_3$	3.25
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 中の CH_3 基を基準として、 CH_3OH の生成量を定量して、表 1 に示す結果を得た。	

を観察した。

実施例 1 と同様に、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 中の CH_3 基を基準として、 CH_3OH の生成量を定量して、表 2 に示す結果を得た。

表 2

反応時間 (hr)	4	28	52	76
CH_3OH 生成量 (mmol)	6	20	23	27
(OCH_3) 基の反応率 (%)	18	60	70	82
系の状態	液体	固体	固体	固体

この系ではメトキシ基の反応率が 60% でゲル化、固化した。

実施例 2

温度計、攪拌機、冷却器を備えた 200 ml 容量の容器に、テトラプロポキシシラン 40 mmol、およびメチルトリプロポキシシラン 40 mmol、イ

表 1

反応時間	2hr	10hr	20hr	60日
CH_3OH 生成量 (mmol)	5	18	26	32
(OCH_3) 基の反応率 (%)	15	55	79	99
系の状態	液体	液体	液体	液体

表 1 に示すとおり、この系の 2 カ月後のメトキシ基の反応率は 99% であったが、ゲル化せず溶液状態を保った。

この 2 カ月後の溶液をシリコンウエハの上にスピコートし、500℃で 30 分間焼成してシリカ膜を得た。この膜の厚さは 0.8 μm であった。

比較例 1

実施例 1 において、DMF 2 g、ジエタノールアミン 80 mmol に代えて、DMF を 10 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして、反応速度をプロトンNMRで測定するとともに、系の状態の変化

オン交換水 240 mmol、DMF 100 g、モノエタノールアミン 200 mmol を加え還流条件で 10 時間反応した。このようにして得た溶液を 40℃ に加熱し、状態の変化を観察した。

得られた系を 40℃ に保って安定性を調べた。3 月後も溶液は液体状態で均一であった。

このようにして得た 3 カ月後の溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて塗布し、500℃で熱処理した。膜厚約 0.7 μm のシリカ膜を得た。

比較例 2

実施例 2 において、DMF 100 g、モノエタノールアミン 200 mmol に代えて、DMF 200 g を用いた以下は、実施例 2 と同様の要領で反応し、状態の変化を観察した。系の粘度は、徐々に増大し、7 日後には全体がゲル化した。

実施例 3

実施例 2 と同じ要領で、テトラエトキシシラン 40 mmol、メチルトリエトキシシラン 40 mmol、水 240 mmol、DMF 100 g、3-プロパノール

ルアミン240mmolを含む液を反応した。このようにして得た溶液を40℃で2カ月保管したが系はゲル化しなかった。合成後2カ月を経た溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて、500℃で熱処理した。膜厚約0.7μmのシリカ膜を得た。

比較例3

実施例3において、DMF100g、3-プロパノールアミン240mmolに代えて、DMF150gを用いた以外は、実施例3と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、3日後には系全体がゲル化した。

実施例4

温度計、攪拌機、冷却器を備えた200ml容量の容器に、テトラエトキシシラン30mmol、およびフェニルトリメトキシシラン30mmol、イオン交換水200mmol、プロパノール50g、モノエタノールアミン300mmolを加え還流条件で8時間反応した。このようにして得た溶液を50℃

に加熱し、状態の変化を観察した。

得られた系を40℃に保って安定性を調べた。2カ月後も溶液は液体状態で均一であった。

このようにして得た2カ月後の溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて塗布し、500℃で熱処理した。膜厚約0.6μmのシリカ膜を得た。

比較例4

実施例4において、プロパノール50g、モノエタノールアミン300mmolに代えて、DMFを100g用いた以外は、実施例4と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、10日以内には系全体がゲル化し、固化した。

実施例5

実施例4において、テトラエトキシシランをテトラプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシランに代えて、ブチルトリエトキシシラン、プロパノールに代えてブタノール、モノエタノールアミンに代えて、モノ-2-プロパノールアミンを

用いた以外は、実施例4と同様にして反応した。

このようにして得た溶液を40℃で2カ月保管したが系はゲル化しなかった。合成後2カ月を経た溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて、500℃で熱処理した。膜厚約0.7μmのシリカ膜を得た。

比較例5

実施例5において、ブタノール50g、モノ-2-プロパノールアミン300mmolに代えて、ブタノールを100g用いた以外は、実施例5と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、10日以内には系全体がゲル化し、固化した。

実施例6

実施例4において、テトラエトキシシランをテトラブトキシシラン、フェニルトリメトキシシランに代えて、ジメチルジエトキシシラン、プロパノールに代えて酢酸エチル、モノエタノールアミンに代えて、ジ-2-プロパノールアミンを用いた以外は、実施例4と同様にして反応した。

このようにして得た溶液を40℃で2カ月保管したが系はゲル化しなかった。合成後2カ月を経た溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて、500℃で熱処理した。膜厚約0.8μmのシリカ膜を得た。

比較例6

実施例5において、酢酸エチル50g、ジ-2-プロパノールアミン300mmolに代えて、酢酸エチルを100g用いた以外は、実施例6と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、10日以内には系全体がゲル化し、固化した。

実施例7

実施例4において、フェニルトリメトキシシランに代えて、ジエチルジエトキシシラン、プロパノールに代えてエチレングリコール、モノエタノールアミンに代えて、ジ-2-プロパノールアミンを用いた以外は、実施例4と同様にして反応した。

このようにして得た溶液を40℃で2カ月保管

したが系はゲル化しなかった。合成後2カ月を経た溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて、500℃で熱処理した。膜厚約0.7μのシリカ膜を得た。

比較例7

実施例7において、エチレングリコール50g、ジ-2-プロパノールアミン300mmolに代えて、エチレングリコールを100g用いた以外は、実施例7と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、10日以内には系全体がゲル化し、固化した。

実施例8

実施例4において、フェニルトリメトキシシランに代えて、フェニルトリエトキシシラン、プロパノールに代えてジメチルスルホキシド、モノエタノールアミンに代えて、モノ-3-プロパノールアミンを用いた以外は、実施例4と同様にして反応した。

このようにして得た溶液を40℃で2カ月保管したが系はゲル化しなかった。合成後2カ月を経

た溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて、500℃で熱処理した。膜厚約0.5μのシリカ膜を得た。

比較例8

実施例8において、ジメチルスルホキシド50g、モノ-3-プロパノールアミン300mmolに代えて、ジメチルスルホキシドを100g用いた以外は、実施例8と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、10日以内には系全体がゲル化し、固化した。

実施例9

実施例4において、フェニルトリメトキシシランに代えて、ジエチルジエトキシシラン、プロパノールに代えてジエチレングリコール、モノエタノールアミンに代えて、ジ-3-プロパノールアミンを用いた以外は、実施例4と同様にして反応した。

このようにして得た溶液を40℃で2カ月保管したが系はゲル化しなかった。合成後2カ月を経

た溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて、500℃で熱処理した。膜厚約0.4μのシリカ膜を得た。

比較例9

実施例9において、ジエチレングリコール50g、ジ-3-プロパノールアミン300mmolに代えて、ジエチレングリコールを100g用いた以外は、実施例9と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、10日以内には系全体がゲル化し、固化した。

実施例10

実施例4において、フェニルトリメトキシシランに代えて、ジエチルジエトキシシラン、プロパノールに代えてメトキシメタノール、モノエタノールアミンに代えて、ジ-3-プロパノールアミンを用いた以外は、実施例4と同様にして反応した。

このようにして得た溶液を40℃で2カ月保管したが系はゲル化しなかった。合成後2カ月を経

た溶液をシリコンウエハの上にスピナーを用いて、500℃で熱処理した。膜厚約0.8μのシリカ膜を得た。

比較例10

実施例10において、ジエチレングリコール50g、ジ-3-プロパノールアミン300mmolに代えて、ジエチレングリコールを100g用いた以外は、実施例10と同様にして得た溶液を40℃で保管し、系の状態を観察した。系の粘度は徐々に増加し、10日以内には系全体がゲル化し、固化した。

〔発明の効果〕

本発明によって、ゲル化が極めて少ない塗布溶液用組成物を提供することができ、保存安定性などにおいても、良好であるといった効果を有する。

特許出願人 東レ株式会社